

## ABRASION-RESISTANT ULTRAVIOLET CURABLE COATING COMPOSITION

Patent Number: JP6100799  
Publication date: 1994-04-12  
Inventor(s): HOSOKAWA NORITAKA; others: 01  
Applicant(s):: MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP6100799  
Application Number: JP19920247767 19920917  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C09D4/06 ; C08F2/44 ; C08F2/50 ; C09D5/08 ; C09D133/04  
EC Classification:  
Equivalents:

### Abstract

**PURPOSE:**To provide the subject composition comprising an acrylic resin, a specific compound, a specified acrylate, silica sol. an organic solvent, and a photopolymerization initiator in a specific ratio, capable of forming a coating film just when the solvent is dried, and permitting to be molded, printed, transferred, etc., before the irradiation of UV light.

**CONSTITUTION:**The objective composition comprises (A) an acrylic resin such as a (meth)acrylate ester (co)polymer, (B) a compound produced by reacting an isocyanate group-containing silane coupling agent of the formula (R<1>, R<2> are monovalent hydrocarbon; R<3> is 2-8C divalent hydrocarbon; (a) is 2, 3; (b) is 0,1; (c) is 4-a-b) such as 3-isocyanatopropyltrimethoxysilane with a hydroxy group-containing multifunctional acrylate having a hydroxyl group and three or more acryloyl groups, (C) a multifunctional acrylate, (D) silica sol, (E) an organic solvent, and (F) a photopolymerization initiator, the components A, B+C, and D (as solid content) being 5-35wt.%, 26-60wt.%, and 20-70wt.%, respectively, based on the total amount of the components A-D, and the ratio of the components B/C being  $\geq 0.2$ .

Data supplied from the esp@cenet database - I2

BEST AVAILABLE COPY

A-3: Japanese Laid-open Publication  
No. 6-100799

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 06100799 A

(43) Date of publication of application: 12.04.94

(51) Int. Cl.

C09D 4/06  
C08F 2/44  
C08F 2/50  
C09D 5/08  
C09D133/04  
// C08G 18/38

(21) Application number: 04247767

(22) Date of filing: 17.09.92

(71) Applicant: MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD

(72) Inventor: HOSOKAWA NORITAKA  
HAYAMA KAZUhide

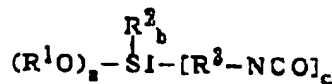
(54) ABRASION-RESISTANT ULTRAVIOLET  
CURABLE COATING COMPOSITION

(57) Abstract

**PURPOSE:** To provide the subject composition comprising an acrylic resin, a specific compound, a specified acrylate, silica sol, an organic solvent, and a photopolymerization initiator in a specific ratio, capable of forming a coating film just when the solvent is dried, and permitting to be molded, printed, transferred, etc., before the irradiation of UV light.

**CONSTITUTION:** The objective composition comprises (A) an acrylic resin such as a (meth)acrylate ester (co)polymer, (B) a compound produced by reacting an isocyanate group-containing silane coupling agent of the formula ( $R^1$ ,  $R^2$  are monovalent hydrocarbon;  $R^3$  is 2-8C divalent hydrocarbon; (a) is 2, 3; (b) is 0, 1; (c) is 4-a-b) such as 3-isocyanatopropyltrimethoxysilane with a hydroxy group-containing multifunctional acrylate having a hydroxyl group and three or more acryloyl groups, (C) a multifunctional acrylate, (D) silica sol, (E) an organic solvent, and (F) a photopolymerization initiator, the components A, B+C, and D (as solid content) being 5-35wt.%, 26-60wt.%, and 20-70wt.%, respectively, based on the total amount of the components A-D, and the ratio of the components B/C being  $\geq 0.2$ .

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&amp;Japio



(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **66100799 A**

(43) Date of publication of application: **12.04.94**

(51) Int. Cl.  
**C09D 4/06**  
**C08F 2/44**  
**C08F 2/50**  
**C09D 5/08**  
**C09D133/04**  
**// C08G 18/38**

(21) Application number: **04247767**

(22) Date of filing: **17.09.92**

(71) Applicant: **mitsubishi petrochem co ltd**

(72) Inventor: **HOSOKAWA NORITAKA**  
**HAYAMA KAZUhide**

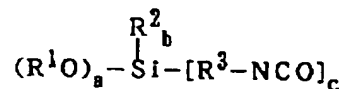
**(54) ABRASION-RESISTANT ULTRAVIOLET  
CURABLE COATING COMPOSITION**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To provide the subject composition comprising an acrylic resin, a specific compound, a specified acrylate, silica sol, an organic solvent, and a photopolymerization initiator in a specific ratio, capable of forming a coating film just when the solvent is dried, and permitting to be molded, printed, transferred, etc., before the irradiation of UV light.

**CONSTITUTION:** The objective composition comprises (A) an acrylic resin such as a (meth)acrylate ester (co)polymer, (B) a compound produced by reacting an isocyanate group-containing silane coupling agent of the formula (R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> are monovalent hydrocarbon; R<sup>3</sup> is 2-8C divalent hydrocarbon; (a) is 2, 3; (b) is 0,1; (c) is 4-a-b) such as 3-isocyanatopropyltrimethoxysilane with a hydroxy group-containing multifunctional acrylate having a hydroxyl group and three or more acryloyl groups, (C) a multifunctional acrylate, (D) silica sol, (E) an organic solvent, and (F) a photopolymerization initiator, the components A, B+C, and D (as solid content) being 5-35wt.%, 26-60wt.%, and 20-70wt.%, respectively, based on the total amount of the components A-D, and the ratio of the components B/C being 0.2.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-100799

(43) 公開日 平成6年(1994)4月12日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 4/06	P D V	7921-4 J		
C 0 8 F 2/44	M C P	7442-4 J		
	M D N	7442-4 J		
C 0 9 D 5/08	P Q A	6904-4 J		
133/04	P G C	7921-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平4-247767

(22) 出願日 平成4年(1992)9月17日

(71) 出願人 000006057

三菱油化株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 細川 範孝

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株

式会社四日市総合研究所内

(72) 発明者 葉山 和秀

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株

式会社四日市総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

(54) 【発明の名称】 耐摩耗性紫外線硬化性被覆組成物

(57) 【要約】

【目的】 溶剤を乾燥した時点で塗膜が形成され、紫外線照射前に成形、印刷、転写等の加工が可能である、耐摩耗性に優れた塗膜を形成する紫外線硬化性被覆組成物を提供する。

【構成】 (a) アクリル樹脂、(b) イソシアネート基含有シランカップリング剤と、分子内に水酸基及び3個以上のアクリロイル基を有する水酸基含有多官能アクリレートとを反応して得られる化合物、(c) 分子内に3個以上のアクリロイル基を有する多官能アクリレート、(d) 有機溶剤を分散媒としたシリカゾル、(e) 有機溶剤、および(f) 光重合開始剤からなる組成物。

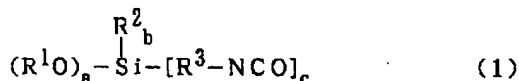
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a)アクリル樹脂、

(b)下記一般式(1):

【化1】



(式中R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は同一または異なる一価炭化水素基、R<sup>3</sup>は炭素数2～8の二価炭化水素基、aは2～3の整数、bは0～1の整数、cは4-a-bに等しい整数を表す)で表されるイソシアネート基含有シランカップリング剤と、分子内に水酸基及び3個以上のアクリロ

イル基を有する水酸基含有多官能アクリレートとを反応して得られる化合物、

(c)分子内に3個以上のアクリロイル基を有する多官能アクリレート、

(d)有機溶剤を分散媒としたシリカゾル、

(e)有機溶剤、および

(f)光重合開始剤

を含有し、(a)成分、(b)成分、(c)成分及び(d)成分のシリカゾル固形分の割合が、これら成分の合計重量

当たり、

(a)成分 5～35重量%

(b)成分+(c)成分 25～60重量%

(b)成分/(c)成分 0.2以上

(d)成分のシリカゾル固形分 20～70重量%

であることを特徴とする、耐摩耗性紫外線硬化性被覆組成物。

【請求項2】 前記アクリル樹脂(a)が、下記(イ)～(二)の化合物より選ばれるものである請求項1に記載の組成物。

(イ)(メタ)アクリル酸エステルの重合体または共重合体

(ロ)(メタ)アクリル酸エステルの重合体または共重合体の側鎖に(メタ)アクリロイル基を有する化合物

(ハ)アルコキシシリル基を有するアクリルシリコン樹脂

(ニ)アルコキシシリル基及びポリオルガノシロキサン単位を有するアクリルシリコン樹脂

【請求項3】 前記分子内に3個以上のアクリロイル基を有する多官能アクリレート(c)が、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、およびこれらの混合物からなる群から選ばれるものである請求項1に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、紫外線硬化することにより耐摩耗性に優れた塗膜を形成する紫外線硬化性被覆組成物に関するものである。さらに詳しくは、溶剤を乾燥した時点で塗膜が形成され、紫外線照射前に成形、印刷、転写等の加工が可能である、耐摩耗性に優れた塗膜

2

を形成する紫外線硬化性被覆組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術および課題】一般に、プラスチック製品、例えば、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、塩化ビニル樹脂、ABS樹脂等は、その軽量性、易加工性、耐衝撃性などに優れているので種々の用途に使用されている。しかしながら、これらプラスチック製品は表面硬度が低いと傷がつき易く、耐摩耗性を必要とする分野での使用を困難なものとしている。このため、これらプラスチック製品に耐摩耗性を付与し表面硬度を高める紫外線硬化性ハードコート材料が求められている。さらに、これらプラスチック製品の表面にハードコート処理を行う場合、紫外線硬化する前に成形加工したり、また、ハードコート剤をプラスチック製品の表面に直接塗布するのではなく、他の基材に塗布し、必要であれば印刷、接着層の塗布等の加工の後、ハードコート層をプラスチック製品の表面に転写したりするため、溶剤を乾燥した時点で塗膜が形成される、耐摩耗性に優れた紫外線硬化性樹脂が求められている。

【0003】紫外線硬化性ハードコート剤としては、3官能以上の多官能(メタ)アクリレートをを用いるハードコート剤が、特公昭53-43553号及び特公昭57-20968号公報に開示されている。さらに、これらハードコート剤の耐摩耗性を向上するため、微粉末状無機充填剤やコロイダルシリカを添加することが、特開昭59-41366号及び特開昭63-92675号公報に、また、コロイダルシリカと各種シランカップリング剤を添加することが、公表昭57-500984号及び特開昭59-204669号公報に開示されている。これらの紫外線硬化性ハードコート剤は耐摩耗性に優れるが、無溶剤系はもちろん、溶剤を含有するものも溶剤を乾燥した時点での塗膜形成性を有しないため、紫外線照射前に、成形、印刷、転写等の加工を行うことができなかった。これらハードコート剤に塗膜形成性を付与するには、ハードコート剤に溶解する、例えば、(メタ)アクリル酸エステル共重合体のような熱可塑性樹脂を添加することが考えられるが、十分な塗膜形成性を付与するだけの量を単に添加すると、ハードコート剤として本来要求されている耐摩耗性が大幅に低下してしまうこととなり、塗膜形成性、耐摩耗性とも優れたハードコート剤は未だ得られていなかった。

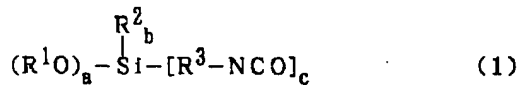
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討の結果、上記のような従来の課題を解決することができた。即ち、本発明は、(a)アクリル樹脂、(b)下記一般式(1):

【0005】

【化2】

3



【0006】(式中R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は同一または異なる一価炭化水素基、R<sup>3</sup>は炭素数2～8の二価炭化水素基、aは2～3の整数、bは0～1の整数、cは4-a-bに等しい整数を表す)で表されるイソシアネート基含有シランカップリング剤と、分子内に水酸基及び3個以上のアクリロイル基を有する水酸基含有多官能アクリレートとを反応して得られる化合物、(c)分子内に3個以上のアクリロイル基を有する多官能アクリレート、(d)有機溶剤を分散媒としたシリカゾル、(e)有機溶剤、および(f)光重合開始剤を含有し、(a)成分、(b)成分、(c)成分及び(d)成分のシリカゾル固形分の割合が、これら成分の合計重量当たり、

(a)成分	5～35重量%
(b)成分+(c)成分	25～60重量%
(b)成分/(c)成分	0.2以上
(d)成分のシリカゾル固形分	20～70重量%

であることを特徴とする、耐摩耗性紫外線硬化性被覆組成物を提供するものであり、このものは溶剤を乾燥した時点で塗膜が形成され、成形、印刷、転写等の加工が可能であり、さらに紫外線照射後に耐摩耗性に優れた塗膜を形成することができる。

【0007】以下に本発明をさらに詳細に説明する。

(a)成分：アクリル樹脂としては、次の(i)～(ii)の化合物が挙げられる。

(i)(メタ)アクリル酸エステルの重合体または共重合体：(メタ)アクリル酸エステルの重合体または共重合体は、例えば、メタクリル酸、および、アクリル酸(以下(メタ)アクリル酸と記す)、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソ-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、シアノエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリロイル基を有する単量体(I)の重合体、または単量体(I)二種以上の共重合体が挙げられる。

【0008】(ii)(メタ)アクリル酸エステルの重合体または共重合体の側鎖に(メタ)アクリロイル基を有する化合物：(メタ)アクリル酸エステルの重合体または共重合体の側鎖に(メタ)アクリロイル基を有する化合物は、例えば、グリシジル(メタ)アクリレートの重合体またはグリシジル(メタ)アクリレートを構成成分と

4

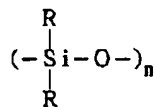
する共重合体への(メタ)アクリル酸付加体、(メタ)アクリル酸を構成成分とする共重合体へのグリシジル(メタ)アクリレート付加体、水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルを構成成分とする共重合体へのポリイソシアネートと水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル付加物の付加体等が挙げられる。

【0009】(ハ)アルコキシシリル基を有するアクリルシリコン樹脂：アルコキシシリル基を有するアクリルシリコン樹脂は、前記(メタ)アクリロイル基を有する単量体(I)と、単量体(I)と反応するアルコキシシリル基を有する単量体(II)とからなる重合体である。単量体(II)としては、例えば、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ(エトキシメトキシ)シラン等の単量体(I)と共重合する重合性不飽和二重結合を有するもの、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、γ-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、γ-イソシアナトプロピルメチルジエトキシシラン、γ-イソシアナトプロピルメチルジエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニルγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン等の単量体(I)と付加反応する官能基を有するもの、などが挙げられる。アルコキシシリル基を有するアクリルシリコン樹脂は、(メタ)アクリロイル基を有する単量体(I)と、単量体(I)と共重合する重合性不飽和二重結合及びアルコキシシリル基を有する単量体(II)とを共重合することにより得られる。また、アルコキシシリル基を有するアクリルシリコン樹脂は、(メタ)アクリロイル基を有する単量体(I)と、単量体(I)と付加反応する官能基及びアルコキシシリル基を有する単量体(II)とを付加反応した後重合することにより、または、(メタ)アクリロイル基を有する単量体(I)を重合した後、この重合体と単量体(I)と付加反応する官能基及びアルコキシシリル基を有する単量体(II)とを付加反応することにより得られる。

【0010】(ニ)アルコキシシリル基及びポリオルガノシロキサン単位を有するアクリルシリコン樹脂：アルコキシシリル基及びポリオルガノシロキサン単位を有するアクリルシリコン樹脂は、前記(メタ)アクリロイル基を有する単量体(I)と、単量体(I)と反応するアルコキシシリル基を有する前記単量体(II)と、単量体(I)と反応するポリオルガノシロキサン単位を有する単量体(III)とからなる重合体である。単量体(I)と反応するポリオルガノシロキサン単位を有する単量体(III)としては、

5

例えば、単量体(I)と共重合することのできるメタクリロイル基含有ポリオルガノシロキサン、または、単量体(I)を重合する際連鎖移動によりスルフィド結合を介して重合体中に導入されるメルカプト基含有ポリオルガノシロキサン等が挙げられる。これら単量体(III)に含ま\*



【0012】(式中Rは同一でも異なってもよく、メチル基もしくはフェニル基、nは5以上の整数を表す。)

アルコキシシリル基及びポリオルガノシロキサン単位を有するアクリルシリコン樹脂は、(メタ)アクリロイル基を有する単量体(I)と、単量体(I)と共重合する重合性不飽和二重結合及びアルコキシシリル基を有する単量体(II)と、単量体(I)と反応するポリオルガノシロキサン単位を有する単量体(III)とを共重合することにより得られる。また、アルコキシシリル基及びポリオルガノシロキサン単位を有するアクリルシリコン樹脂は、(メタ)アクリロイル基を有する単量体(I)と、単量体(I)と付加反応する官能基及びアルコキシシリル基を有する単量体(II)を付加反応した後、単量体(III)と共重合することにより、または、(メタ)アクリロイル基を有する単量体(I)と単量体(III)を共重合した後、この共重合体と単量体(I)と付加反応する官能基とアルコキシシリル基を有する単量体(II)を付加反応することにより得られる。

【0013】上記(a)成分のアクリル樹脂、例えば(i)～(ii)の化合物は、前記単量体(I)、(II)及び(III)を、(e)成分である有機溶剤中で通常の方法により重合反応、必要に応じ付加反応を行うことにより製造される。重合反応に使用する重合開始剤としては、通常のラジカル重合開始剤であるベンゾイルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド等の過酸化合物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスバレロニトリル等のアゾ化合物が好適に用いられる。単量体濃度は通常10～60重量%であり、重合開始剤は通常単量体混合物に対し、0.1～10重量%である。また、付加反応を行う場合、例えば、エポキシ基とカルボキシル基の付加反応を行う場合は、ベンジルジメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリエチレンジアミン、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリエチルアンモニウムブロマイド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド、トリフェニルスチピン等の触媒を使用することができる。その使用量は、通常単量体混合物に対し、0.1～5重量%である。また、

6

\*れるポリオルガノシロキサン単位は下記一般式(2)で表される。

【0011】

【化3】

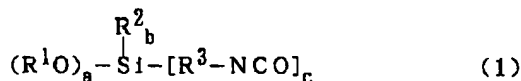
(2)

水酸基とイソシアネート基の付加反応を行う場合、ジラウリン酸ジ-n-ブチル錫、トリエチレンジアミン等の触媒を使用することができる。その使用量は、通常単量体混合物に対し、0.01～0.1重量%である。

【0014】(b)成分：(b)成分は、下記一般式(1)で表される、イソシアネート基含有シランカップリング剤と、分子内に水酸基と3個以上のアクリロイル基を有する水酸基含有多官能アクリレートとを反応して得られる化合物である。

【0015】

【化4】



【0016】上記式において、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は同じまたは異なる一価炭化水素基であり、好ましくはR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はメチル、エチル、プロピル等の低級アルキル基である。R<sup>3</sup>は炭素数2～8、好ましくは炭素数2～3の二価炭化水素基である。aは2～3の整数、bは0～1の整数、cは4-a-bに等しい整数である。

【0017】イソシアネート基含有シランカップリング剤の具体例としては、3-イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、2-イソシアナトエチルトリメトキシシラン、3-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、2-イソシアナトエチルトリエトキシシラン、3-イソシアナトプロピルメチルジメトキシシラン、2-イソシアナトエチルメチルジメトキシシラン、3-イソシアナトプロピルメチルジエトキシシラン、2-イソシアナトエチルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。分子内に水酸基と3個以上のアクリロイル基を有する水酸基含有多官能アクリレートの具体例としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、およびこれらの混合物等が挙げられる。これらのものは、後述する(c)成分として使用可能であり、水酸基を含有しない(c)成分の多官能アクリレートとの混合物を使用することもできる。

【0018】イソシアネート基含有シランカップリング

7

剤と水酸基含有多官能アクリレートとの反応は、各化合物を $-NCO/-OH$ 基 $\leq 1$ の割合で混合し、60~110℃で1~20時間攪拌することにより得られる。この反応においては、反応中のアクリロイル基による重合を防止するために、例えば、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、カテコール、p-tert-ブチルカテコール、フェノチアジン等の重合禁止剤を使用するのが好ましく、その使用量は、反応混合物に対して0.01~1重量%、好ましくは0.05~0.5重量%である。また、反応を促進させるために、例えば、ジラ

ウリン酸ジ-n-ブチル錳、トリエチレンジアミン等の触媒を使用することができる。さらに、本反応は、(c)成分の分子内に3個以上のアクリロイル基を有する多官能アクリレートや(e)成分の有機溶剤の存在下に行うこともできる。

【0019】(c)成分：(c)成分は、分子内に3個以上のアクリロイル基を有する多官能アクリレートであり、具体的には、トリメチロールプロパントリアクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントテトラアクリレート、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、カプロラクトン変性トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジベンタエリスリトールテトラアクリレート、ジベンタエリスリトールペンタアクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート、アルキル変性ジベンタエリスリトールトリアクリレート、アルキル変性ジベンタエリスリトールテト\*

- (a)成分 5~35重量%、好ましくは10~30重量%  
 (b)成分+(c)成分 25~60重量%、好ましくは30~50重量%  
 (b)成分/(c)成分 0.2以上、好ましくは0.5以上  
 (d)成分のシリカゾル固形分 20~70重量%、好ましくは30~60重量%

であることが、得られる紫外線硬化塗膜の塗膜形成性、および耐摩耗性の点から望ましいことである。(a)成分が5重量%未満では、塗膜形成性が不十分となり、35重量%を超えると耐摩耗性が不十分となる。(b)成分と(c)成分の合計が25重量%未満では、アクリロイル基による架橋密度が低下するため耐摩耗性が低下する。一方、該合計が60重量%を超えると、塗膜形成性が低下する。(b)成分と(c)成分の割合が0.2未満では、(b)成分のアルコキシシリル基と(d)成分のシリカゾルとの架橋形成が少なくなり、耐摩耗性、塗膜形成性ともに低下する。該割合には特に上限はないが、入手の容易さから一般には10程度である。また、(d)成分のシリカゾル固形分が20重量%未満では、シリカゾルによる耐摩耗性の向上はほとんど認められず、一方、70重量%を超えると(b)成分+(c)成分が相対的に減少し、アクリロイル基による架橋密度が低下するため耐摩耗性は低下する。

8

\*ラアクリレート、アルキル変性ジベンタエリスリトールペンタアクリレート、カプロラクトン変性ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート、およびこれら2種以上の混合物が挙げられる。これらの中でも、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジベンタエリスリトールペンタアクリレート、およびこの混合物が耐摩耗性の点から特に望ましい。

【0020】(d)成分：(d)成分は、有機溶剤を分散媒としたシリカゾルであり、例えば粒子径5~30nm、固形分10~40%で、メチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、エチレングリコール、エチルセロソルブ、ジメチルアセトアミド、キシレンおよびこれらの混合溶剤を分散媒とし、シリカの粒子径が5~30nm、その固形分が10~40%であるものが挙げられる。これら分散媒の中でも、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、エチルセロソルブ、キシレンおよびこれらの混合溶剤を用いたシリカゾルが、(a)成分であるアクリル樹脂、(b)成分であるイソシアネート基含有シランカップリング剤と分子内に水酸基及び3個以上のアクリロイル基を有する水酸基含有多官能アクリレートとを反応して得られる化合物、および(c)成分である分子内に3個以上のアクリロイル基を有する多官能アクリレートとの相溶性がよく、得られる塗膜の透明性の点から特に望ましい。

【0021】次に、(a)成分、(b)成分、(c)成分、(d)成分のシリカゾル固形分の構成割合は、これら成分の合計重量当たり、

【0022】本発明で用いられる(b)成分、即ちイソシアネート基含有シランカップリング剤と分子内に水酸基及び3個以上のアクリロイル基を有する水酸基含有多官能アクリレートとを反応して得られる化合物は、3個以上のアクリロイル基と、トリアルコキシシリル基またはジアルコキシシリル基とを同一分子中に有するので、(b)成分を(c)成分である多官能アクリレートと混合してもアクリロイル基密度の低下がほとんどなく高耐摩耗性が得られる。また、(b)成分中に存在するトリアルコキシシリル基またはジアルコキシシリル基は、(d)成分であるシリカゾルの粒子表面に存在するシラノール基と反応するため、溶剤乾燥時、実質的に液状成分であるのは(c)成分の多官能アクリレートのみとなり、塗膜形成性を付与するため添加される(a)成分のアクリル樹脂は少量ですむ。さらに、(d)成分のシリカゾルは耐摩耗性を付与すると同時に液状成分である(c)成分を相対的に減少する効果を有する。以上のことから、本発明の被覆



組成物は、耐摩耗性を低下することなく塗膜形成性を付与することができるのである。

【0023】(e)成分：有機溶剤としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル類、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*iso*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール等のアルコール類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、2-メトキシエチルアセタート、2-エトキシエチルアセタート、2-ブトキシエチルアセタート等のエーテルエステル類等が挙げられ、またこれらを混合使用することもできる。これら有機溶剤は(a)成分及び(b)成分を製造する際、また、本紫外線硬化性被覆組成物の粘度調整の目的で用いられる。

#### 【0024】(f)成分

光重合開始剤としては、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾインジフェニルホスフィンオキサイド、2-メチル-〔4-(メチルチオ)フェニル〕-2-モルフォリノ-1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-3-ブタン-1-オン、ミヒラズケトン、N, N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン等が挙げられ、これらの光重合開始剤は2種以上を適宜に併用することもできる。光重合開始剤は、(a)成分、(b)成分及び(c)成分の合計量100重量部に対して0.1~10重量部、好ましくは、1~5重量部である。

【0025】本発明の耐摩耗性紫外線硬化性被覆組成物には、塗膜物性を改良する目的で紫外線吸収剤(例えば、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、サリチル酸系、シアノアクリレート系紫外線吸収剤)、紫外線安定剤(例えば、ヒンダードアミン系紫外線安定剤)、酸化防止剤(例えば、フェノール系、硫黄系、リン系酸化防止剤)、ブロッキング防止剤、スリッパ剤、レベリング剤等のこの種の組成物に配合される種々の添加剤を配合することができる。

【0026】本発明の被覆組成物は、例えば、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、塩化ビニル樹脂及びABS樹脂等のプラスチック基材に、ディッピング法、フローコート法、スプレー法、バーコート法、およびグラビアコート、ロー

ルコート、ブレードコート及びエアナイフコート等の塗工機械による塗工方法で、溶剤乾燥、紫外線照射後、プラスチック基材表面に1~50 $\mu$ 、好ましくは3~20 $\mu$ のハードコート層が得られる条件下で塗工することができる。

【0027】溶剤乾燥後、必要に応じ、成形、印刷、転写等の加工が行われる。成形は、例えば、ハードコート剤を塗布した基材を適当な温度に加熱後、真空成形、真空圧空成形、圧空成形、マット成形等の方法を用いて行う基材込みの成形や、干渉縞等の凸凹形状をCDやレコードの複製のようにハードコート剤上にエンボス成形する場合のようなハードコート層のみの成形等が挙げられる。印刷は、乾燥したハードコート剤上に通常の印刷機を用いて行われる。転写は、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルムのような基材に本発明のハードコート剤を塗布、乾燥した後、必要であれば前述の印刷やエンボス成形等を行い、接着層を塗布後、他の基材に転写する。紫外線硬化は、キセノンランプ、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、カーボンアーク灯、タングステンランプ等のランプを用い、紫外線を1~60秒照射することにより行われる。

#### 【0028】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、これら実施例によって限定されるものではない。なお、例中の部および%は、重量部および重量%をそれぞれ意味する。

#### 実施例1

メチルメタクリレート100部及びメチルエチルケトン150部の混合物を加熱して80℃に昇温した時、および同昇温時より2時間後に、それぞれアゾビスイソブチロニトリルを0.3部ずつ添加し、80℃で8時間反応してポリメチルメタクリレートの40%メチルエチルケトン溶液を得た。次に、3-イソシアナトプロピルトリメトキシシランと、ジベンタエリスリトールペンタアクリレートとを67mol%含有するジベンタエリスリトールヘキサアクリレート及びジベンタエリスリトールペンタアクリレートの混合物(日本化薬社製：カヤラッドDPHA、水酸基価69mg KOH/g)とを、-NCO基/-OH基=1となるように各々205gと813gをフラスコに入れ、ハイドロキノンモノメチルエーテル1g及びジラウリン酸ジ-*n*-ブチル錫0.2gを加え、110℃で3時間反応させた。この反応物を赤外線吸収スペクトルにより分析したところ、-NCO基の2250 $\text{cm}^{-1}$ の吸収は認められず、反応が終了したことを確認した。得られた組成物(I)は、3-イソシアナトプロピルトリメトキシシランとジベンタエリスリトールペンタアクリレートとの反応物、及びジベンタエリスリトールヘキサアクリレートを各々71.6%、28.4%含有していた。

【0029】上記で得られたポリメチルメタクリレート

の40%メチルエチルケトン溶液25部、組成物(I)40部、キシレン及びn-ブチルアルコールを分散媒とするシリカゾル(日産化学社製:XBA-ST、固形分30%、キシレン45%、n-ブチルアルコール25%)167部、およびベンジルジメチルケタール1.5部を混合し紫外線硬化性被覆組成物(A)を調製した。この紫外線硬化性被覆組成物(A)を、透明な2mm厚のポリカーボネート板に、バーコーターを用いて乾燥後の塗膜厚が10μmとなるように塗布し、100℃で10分間加熱乾燥した。乾燥後のポリカーボネート板表面はタックがなく、この被覆組成物(A)に塗膜形成性があることが認められた。このものを、試料通過方向に垂直に設置した出力7.5kw、出力密度120W/cm<sup>2</sup>の高圧水銀灯を用い、光源下10cmの位置でコンベアスピード2m/分の条件で紫外線を照射して紫外線硬化した。

【0030】ポリカーボネート板上に形成されたハードコート層のポリカーボネート板との密着性は、ハードコート層にカッターナイフで1mm間隔の100個の基盤目を作りニチバン製セロテープを圧着し強く剥がして評価したところ、100/100で良好な密着性が得られた(基盤目テープ法 JIS K5400)。また、得られたハードコート処理ポリカーボネート板の透明性をくもり価(%)で評価したところ、0.7%であり透明性は良好であった。なお、ハードコート処理前の2mm厚のポリカーボネート板のくもり価は0.5%であった(くもり価= $T_d/T_t \times 100$ 、 $T_d$ : 散乱光線透過率、 $T_t$ : 全光線透過率 JIS K7105)。次に耐摩耗性は、Calibrase社製CS-10Fの摩耗輪を用い、荷重500gで100回転テーパー摩耗試験を行い、テーパー摩耗試験後のくもり価とテーパー摩耗試験前のくもり価との差ΔHを測定したところ5.2%であり耐摩耗性は良好であった。なお、ハードコート処理を行っていない2mm厚のポリカーボネート板で同様のテーパー摩耗試験を行い得られたΔHは46.7%であった(テーパー摩耗試験法 ASTM D1044)。

#### 【0031】実施例2

メチルメタクリレート70部、グリシジルメタクリレート20部及びトルエン150部の混合物を加熱して80℃に昇温した時、同昇温時より2時間後にそれぞれアゾビスイソプロチロニトリルを0.3部ずつ添加し、80℃で6時間反応させた。次いで110℃まで昇温した後、アクリル酸10部及びトリメチルアンモニウムプロマイド1部を加え、110℃で6時間反応し、メチルメタクリレートとグリシジルメタクリレートの共重合体の側鎖にアクリロイル基を有する化合物の40%トルエン溶液を得た。なお、このものの酸価は2mg KOH/gであった。この得られた化合物の40%トルエン溶液50部、実施例1で得られた組成物(I)30部、イソプロピルアルコールを分散媒とするシリカゾル(日産化学社製:IPA-ST、固形分30%、イソプロピルアルコール7

0%)167部、およびベンジルジメチルケタール1.5部を混合し紫外線硬化性被覆組成物(B)を得た。この紫外線硬化性被覆組成物(B)を用いる以外は実施例1と同様にしてハードコート処理ポリカーボネート板を得た。なお、乾燥後のポリカーボネート板表面はタックがなく、この被覆組成物(B)に塗膜形成性があることが認められた。実施例1と同様に密着性、透明性、耐摩耗性を評価したところ、密着性:100/100、くもり価:0.6%、ΔH:7.5%であり良好な結果が得られた。

#### 【0032】実施例3

メチルメタクリレート90部、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン10部、およびメチルエチルケトン150部の混合物を加熱して80℃に昇温した時、および昇温時より2時間後にそれぞれアゾビスイソプロチロニトリルを0.3部ずつ添加し、80℃で8時間反応してアルコキシシリル基を有するアクリルシリコン樹脂の40%メチルエチルケトン溶液を得た。次に、3-イソシアナトプロピルトリエトキシシランと、カヤラッドDPHAとを、-NCO基/-OH基=0.8となるように各々198gと813gをフラスコに入れ、ハイドロキノンモノメチルエーテル1g、ジラウリン酸ジ-n-ブチル錫0.2gを加え、110℃で3時間反応させた。この反応物を赤外線吸収スペクトルにより分析したところ-NCO基の2250cm<sup>-1</sup>の吸収は認められず、反応が終了したことを確認した。この得られた組成物(II)は、3-イソシアナトプロピルトリエトキシシランとジペンタエリスリトールペンタアクリレートとの反応物、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、およびジペンタエリスリトールペンタアクリレートを各々61.0%、28.6%、10.4%含有する。得られたアクリルシリコン樹脂の40%メチルエチルケトン溶液37.5部、組成物(II)50部、シリカゾル(IPA-ST)117部、およびベンジルジメチルケタール1.5部を混合し紫外線硬化性被覆組成物(C)を得た。この紫外線硬化性被覆組成物(C)を用いる以外は実施例1と同様にしてハードコート処理ポリカーボネート板を得た。なお、乾燥後のポリカーボネート板表面はタックがなく、この被覆組成物(C)に塗膜形成性があることが認められた。実施例1と同様に密着性、透明性、耐摩耗性を評価したところ、密着性:100/100、くもり価:0.6%、ΔH:6.8%であり良好な結果が得られた。

#### 【0033】実施例4

メチルメタクリレート89部、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン10部、両末端メルカプトポリオルガノシロキサン(信越化学工業社製:X-22-167B)1部、およびメチルエチルケトン150部の混合物を加熱して80℃に昇温した時、および昇温時より2時間後にそれぞれアゾビスイソプロチロニトリルを0.3部ずつ添加し、80℃で8時間反応させて側鎖にアルコ

13

キシリル基およびポリオルガノシロキサン単位を有するアクリルシリコン樹脂の40%メチルエチルケトン溶液を得た。得られたアクリルシリコン樹脂の40%メチルエチルケトン溶液25部、実施例3で得られた組成物(II)50部、シリカゾル(IPA-ST)133部、およびベンジルジメチルケタール1.5部を混合し紫外線硬化性被覆組成物(D)を得た。この紫外線硬化性被覆組成物(D)を用いる以外は実施例1と同様にしてハードコート処理ポリカーボネート板を得た。なお、乾燥後のポリカーボネート板表面はタックがなく、この被覆組成物(D)に塗膜形成性があることが認められた。実施例1と同様に密着性、透明性、耐摩耗性を評価したところ、密着性:100/100、くもり価:0.5%、 $\Delta H$ :5.3%であり良好な結果が得られた。

## 【0034】実施例5

実施例4で得られた被覆組成物(D)及び透明な100 $\mu m$ 厚のポリエチレンテレフタレートフィルムを用いる以外は実施例1と同様にしてハードコート処理ポリエチレンテレフタレートフィルムを得た。ポリエチレンテレフタレートフィルム上に形成されたハードコート層のポリエチレンテレフタレートフィルムとの密着性を評価したところ、100/100で良好な密着性が得られた。また、得られたハードコート処理ポリエチレンテレフタレートフィルムの透明性をくもり価(%)で評価したところ3.8%であり透明性は良好であった。なお、ハードコート処理前の100 $\mu m$ 厚のポリエチレンテレフタレートフィルムのくもり価は3.7%であった。次に耐摩耗性を評価したところ $\Delta H$ は6.4%であり耐摩耗性は良好であった。なお、ハードコート処理を行っていない100 $\mu m$ 厚のポリエチレンテレフタレートの $\Delta H$ は23.1%であった。

## 【0035】応用例1

実施例1で得られた紫外線硬化性被覆組成物(A)を、オフセット印刷をほどこしたコート紙に、パーコーターを用いて乾燥後の塗膜厚が10 $\mu m$ となるように塗布し、80℃で3分間加熱乾燥した後、エンボス加工し、次いで実施例1と同様の条件で紫外線を照射して透明なレリーフ層をコート紙表面に形成させた。これにより立体感を有する印刷物が得られた。被覆組成物(A)は優れた耐摩耗性表面を与えるだけでなく、エンボス加工性にも優れているものであった。

## 【0036】応用例2

実施例4で得られた紫外線硬化性被覆組成物(D)を、100 $\mu m$ のポリエチレンテレフタレートフィルムに、パーコーターを用いて乾燥後の塗膜厚が10 $\mu m$ となるように塗布し、100℃で10分間加熱乾燥した後、上に

14

グラビア印刷法で絵柄印刷し、さらにヒートシール用のアクリル系接着剤(ホットスタンプ剤)を塗工した。合板の上に前記アクリル系接着剤面を下にしてフィルム面側から熱ロールにて熱転写を行った。次いで、フィルムを剥がし、実施例1と同様の条件で紫外線を照射して表層の紫外線硬化性被覆組成物(D)を硬化させた。このものは壁材として用いることができるものであり、被覆組成物(D)は平滑な耐摩耗性表面を与えるだけでなく、絵柄印刷、フィルムの剥離の加工性にも優れているものであった。

## 【0037】比較例1

実施例1で得られた組成物(I)40部、シリカゾル(XBA-ST)167部、およびベンジルジメチルケタール1.5部を混合し紫外線硬化性被覆組成物(E)を得た。この紫外線硬化性被覆組成物(E)を、透明な2mm厚のポリカーボネート板に、パーコーターを用いて乾燥後の塗膜厚が10 $\mu m$ となるように塗布し、100℃で10分間加熱乾燥した。しかし、乾燥後のポリカーボネート板表面にはタックがあり、この被覆組成物(E)に塗膜形成性は認められなかった。

## 【0038】比較例2

実施例1で得られたポリメチルメタクリレートの40%メチルエチルケトン溶液25部、カヤラッドDPHA40部、シリカゾル(IPA-ST)167部、およびベンジルジメチルケタール1.5部を混合し紫外線硬化性被覆組成物(F)を得た。この紫外線硬化性被覆組成物(F)を用いる以外は実施例1と同様にしてハードコート処理ポリカーボネート板を得た。なお、乾燥後のポリカーボネート板表面は少しタックがあり、この被覆組成物(F)の塗膜形成性は十分でなかった。また、実施例1と同様に密着性、透明性、耐摩耗性を評価したところ、密着性:100/100、くもり価:0.6%、 $\Delta H$ :18.5%であり、耐摩耗性は十分でなかった。

## 【0039】比較例3

実施例3で得られたアクリルシリコン樹脂の40%メチルエチルケトン溶液37.5部、組成物(II)50部、およびベンジルジメチルケタール1.5部を混合し紫外線硬化性被覆組成物(G)を得た。この紫外線硬化性被覆組成物(G)を用いる以外は実施例1と同様にしてハードコート処理ポリカーボネート板を得た。なお、乾燥後のポリカーボネート板表面は少しタックがあり、この被覆組成物(G)の塗膜形成性は十分でなかった。また、実施例1と同様に密着性、透明性、耐摩耗性を評価したところ、密着性:100/100、くもり価:0.7%、 $\Delta H$ :16.4%であり、耐摩耗性は十分でなかった。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

// C 0 8 G 18/38

識別記号

NDQ

庁内整理番号

8620-4 J

F I

技術表示箇所

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**